

基于密度泛函叶绿素a分子活性的量子化学计算

程江维^{1,2} 湛敏^{1,2} 张云怀^{1,2*}

(¹重庆大学化学化工学院, 重庆 400030; ²重庆市三峡库区自然生态系统结构与系统模拟重点实验室, 重庆 400030)

摘要 在液相环境下, 根据量子化学密度泛函(DFT)的B3LYP泛函在6-31G基组水平的计算结果, 从叶绿素a分子的光谱特性、特征基团对前线轨道能量贡献率、激发态、Mulliken电荷分布等量化参数分析比较了其各特征基团的生物活性及吸收波长。结果表明: 叶绿素a分子中的5个活性基团中, C(33)、O(34)所组成的酮羰基活性最强, 卟啉环的活性次之, C(36)位置上的酯羰基和C(13)位置上的酯羰基及共轭碳碳双键的活性较弱; 在发生HOMO→LUMO跃迁后, 卟啉环转移的电荷变化总量为0.00012。而酮羰基得到的电荷变化总量为-0.00062。

关键词 叶绿素a; 密度泛函; 前线轨道贡献率; 活性基团

水体富营养化以及随之暴发的水华作为影响水质的重要因素已成为全世界面临的重大环境问题^[1,2]。随着三峡时代的来临, 库区藻类水华频繁暴发^[3,4]。研究水华的形成机制及其光合作用能量传递机制迫在眉睫。叶绿素a(chlorophyll-a, chl-a)作为藻类细胞的重要吸光色素^[5]在光合作用中起着吸收和传递光能的关键作用^[6,7]。对其分子结构及其在光合作用中的活性研究对于研究水华暴发过程中藻类的能量传递机制具有重要的生态环境意义和理论意义。

目前对于藻类水华的研究大都侧重于水文、气候及营养盐浓度等各类影响因子对藻类生长的耦合作用^[8,9]。而对于chl-a的研究多集中在其荧光性^[10]、不同环境因子对水体中chl-a密度含量的影响^[11]以及提取方法^[12]等上, 对于chl-a分子的量子化学计算主要集中在其分子结构^[13]、振动性能^[14]、溶剂效应^[15]以及分子间的电子转移^[16]等方面, 而针对chl-a分子在光合作用中的活性及电荷转移计算鲜见报道。本文借助大规模并行计算软件平台, 在液相环境下采用密度泛函法(DFT)的B3LYP泛函在6-31G基组水平上对藻体含有的chl-a分子进行了几何结构的优化、频率和激发态的计算, 并分析了chl-a的光谱特性、特征基团对前线轨道能量的贡献率、原子电荷等量化参数, 为进一步研究光合作用能量传递机制提供了理论依据。

Hz, 三级缓存9 MB, 内存16 GB, Linux AS 4.0 IA64, 量子化学计算软件Gaussian 2003 For IA64 on Linux(简称G03), 分子构建软件GaussView4 IA64(简称GV)。

1.2 简化分子的构建

生物大分子一般都是由活性中心与辅助蛋白或众多的官能团组成, 生物化学活性主要由活性中心决定, 人们为了特定的需要, 往往只关心某些官能团的特定功能, 因此在理论研究中对大分子进行合理的简化, 既能减少工作量, 又能得到所需要的结果, 并使计算结果可信就成为一种现实的需要^[17]。由于chl-a分子体系较大, 电子结构复杂, 使用高精度的密度泛函法(DFT)对其进行溶剂效应和分子性质的研究往往很难收敛, 不能达到预期的结果。所以借助虚拟细胞理论^[18]对其进行简化, 以小原子基团代替原来体系中大原子基团来简化大分子体系的计算量是完全合理和可行的。本文在保持反应活性中心卟啉环和特征基团结构不变的基础上, 以甲基代替原chl-a分子中的较长的叶绿醇基, 其余的甲基和乙基都用氢代替。以GV构建chl-a的简化分子构型如图1所示: 其中, 黄色表示镁原子, 红色表示氧原子, 蓝色表示氮原子, 灰色表示碳原子。chl-a分子的5个活性基团分别标注为A、B、C、D、E, 其中A基团代表酮羰基; B基团代表卟啉环; C、D基团分别代

1 材料与方法

1.1 量子化学大规模并行计算平台

64位并行计算服务器, 4个Itanium-2 CPU 1.6G

收稿日期: 2010-09-27 接受日期: 2010-12-08

国家自然科学基金(No.20877105)、重庆大学“211工程”三期建设研究生开放实验室支持项目(No.S-09013)和重庆大学大学生创新基金资助项目

*通讯作者。Tel: 023-65102531, E-mail: xp2031@163.com

表2个酯羰基; E基团代表共轭碳碳双键。

1.3 计算模型

计算模型采用DFT方法中的B3LYP泛函在6-31G基组在液相环境下对chl-a简化分子展开计算。液相环境下的计算所选用的溶剂是H₂O, 计算模型为CPCM。最后用TD-DFT/6-31G在液相环境下对chl-a简化分子的激发态性质进行研究。大规模并行计算参数设置为: %mem=200 MW, %nproc=4。

2 结果

2.1 chl-a的红外光谱

经提取计算所得红外光谱数据并在B3LYP/6-31G水平下经0.96^[19]校正后, 绘制红外吸收光谱如图2所示。

对图2分析可得chl-a分子特征基团振动: 骨架的振动, 其中包括: C=N、C-N、C-C; 共轭环的C=C振动; C(13)位置上的酯羰基和C(36)位置上的酯羰

基的振动; C(33)位置上的酮羰基的振动; 及C-H、C=O的振动。各特征基团振动频率的计算值及实验值^[20]对比如表1所示。

对比结果显示, 计算所得chl-a简化分子的特征基团卟啉环骨架、共轭C=C、酯羰基、酮羰基及C-H、C=O的振动计算值与文献值吻合较好, 说明所构建的chl-a分子是合理有效的。

2.2 chl-a分子前线轨道

前线轨道及其附近的分子轨道对分子活性影响最大, 为分析chl-a分子中各特征基团参与光合作用的活性, 基于B3LYP/6-31G计算结果对chl-a分子前线轨道HOMO(最高占据轨道)和LUMO(最低空轨道)的轨道能量及能隙HOMO-LUMO进行了分析如表2所示。

由表2可以看出, chl-a分子的HOMO和LUMO均为负值, HOMO-LUMO能隙值较小。

在TD-DFT水平计算所得的HOMO和LUMO轨

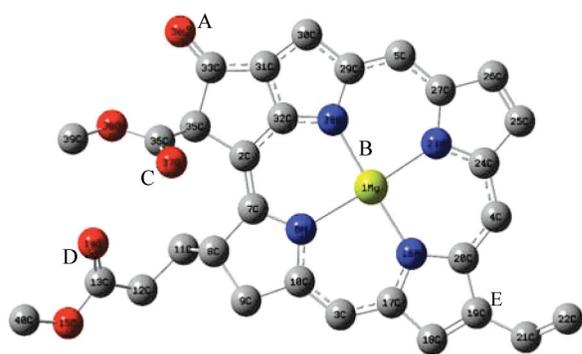


图1 chl-a的简化分子结构图

Fig.1 The simplified molecular structure of chl-a

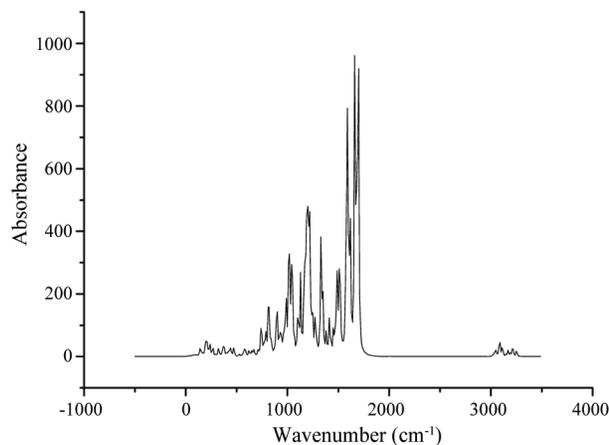


图2 chl-a的红外光谱图

Fig.2 The IR spectrum of chl-a

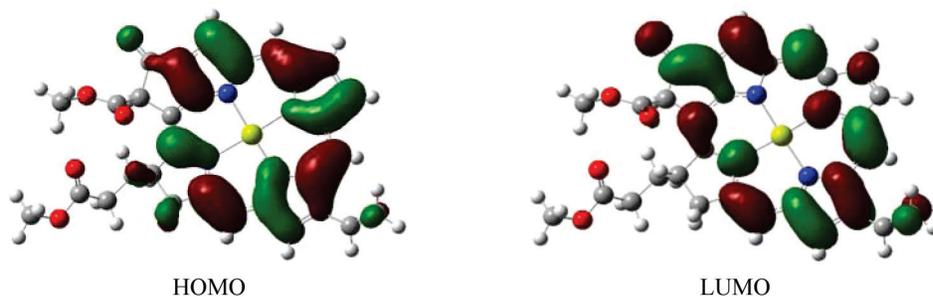


图3 chl-a的最低空轨道和最高占据轨道图

Fig.3 HOMO and LUMO of chl-a

道,如图3所示。

根据表2可得,chl-a分子的HOMO和LUMO轨道主要是由吡啉环上的碳原子组成,此外C(33)位置上的酮羰基也参与了轨道组成。HOMO→LUMO电子跃迁后,轨道上的电子密度分布大部分仍集中在共轭大 π 键上,但有一部分电子密度分布由吡啉环向酮羰基转移。

2.3 chl-a的激发态

采用TD-DFT方法在液相条件下对chl-a分子前三个激发单重态计算,得到波长、垂直跃迁能、以及振动强度列在表3中。

由以上的计算数据可以得出,chl-a分子在吸收波长为574.2 nm、556.2 nm、418 nm时都有可能发生跃迁,但在波长为574.2 nm时振动强度 f 最大,此时所需的激发能 E 也最低为2.16 eV,因此,chl-a分子最易在波长为574.2 nm时发生电子跃迁,电子轨道跃迁主要来自H-0→L+0(74%)轨道,主要发生在a基团和b基团之间。

2.4 特征基团的前线轨道贡献率

将所有的非氢原子的分子轨道系数平方和后,

经归一化处理^[21],得到了chl-a分子结构中各原子在前线分子轨道中的贡献率,如表4所示。

由表4可知,对HOMO轨道来说,吡啉环的贡献率最大为93.29%,酮羰基次之为2.32%,C(36)位置上的酯羰基、C(13)位置上的酯羰基及共轭碳碳双键的贡献率分别为:1.59%、1.57%、1.22%。对于LUMO轨道来说,吡啉环贡献率最大为84.58%,酮羰基次之为11.47%,C(36)位置上的酯羰基、C(13)位置上的酯羰基及共轭碳碳双键的贡献率则较小,分别为:1.34%、0.44%、2.17%。

HOMO→LUMO跃迁后,酮羰基对轨道贡献率的变化量最大,增大了9.15%,吡啉环对轨道贡献率的变化量次之,增大了8.71%,C(36)、C(13)位置上的酯羰基及共轭碳碳双键的变化则较小,分别为:0.25%、1.13%、0.95%。

2.5 Mulliken电荷分布

分子的电荷分布,支配着分子的物理化学性质^[22]。由chl-a的分子轨道贡献率可以得出对轨道贡献率变化量较大的是吡啉环和C(33)位置上的酮羰基。采用DFT方法分析了chl-a分子吡啉环结构和酮羰基的

表1 chl-a振动频率计算值与文献值的比较

Table 1 Vibron fratequency of chl-a comparison among computed values and literature values

计算值/(cm ⁻¹)	文献值/(cm ⁻¹)	特征基团
Calculated values/(cm ⁻¹)	Literature values/(cm ⁻¹)	Characteristic group
1735	1732	Ester C=O
1685	1697	Keto C=O
1588	1604	C=C
1489	1456	Skeleton
1197	1251	C=N,C-N
1015	1070	C-C
3080	2856	C-H
3254	3373	O-H

表2 chl-a的分子前线轨道能量以及HOMO-LUMO能隙

Table 2 The energy of frontier orbital and energy gap of HOMO-LUMO of chl-a

前线轨道	能量/(eV)
Orbital	Energy/(eV)
LUMO+3	-0.39
LUMO+2	-1.21
LUMO+1	-1.95
LUMO	-2.78
HOMO	-5.23
HOMO-1	-5.32
HOMO-2	-6.27
HOMO-3	-6.67
Energy gap	2.45

表3 chl-a分子激发单重态的性质(HOMO=H, LUMO=L)

Table 3 The partial properties of the excited singlet state of chl-a (HOMO=H, LUMO=L)

单重态	波长/(nm)	激发能/(eV)	振动强度	跃迁	跃迁几率
State	Wavelength/(nm)	E/(eV)	f	Transition	Transition proportion
S1	574.2	2.16	0.2331	H-0→L+0	74%
				H-1→L+1	14%
S2	556.2	2.23	0.1458	H-1→L+0	73%
				H-0→L+1	19%
S3	418.0	2.97	0.0407	H-2→L+0	90%

电荷分布, 如表5所示。

由表5可得, chl-a分子活性基团的原子在激发的过程中电荷都发生了一定程度的转移, 电荷转移量为正的原子, 其部分电荷由基态转移到了激发态。而电荷转移量为负的原子, 其激发态的电荷相比于

基态电荷反而有所减少。HOMO→LUMO跃迁后, 卟啉环失去的电子比得到的电子要多, 电荷变化总量为0.00012。而酮羰基得到的电子要大于失去的电子, 电荷变化总量为-0.00062。其中卟啉环上的C(5)原子的电荷转移量最大, 为0.00118。由于均匀

表4 特征基团前线轨道的贡献率

Table 4 Contribution rates of characteristic groups to the energy of frontier orbits

特征基团 Characteristic group	原子 Atom	最高占据轨道/(%) HOMO/(%)	贡献率/(%) Contribution rates/(%)	最低空轨道/(%) LUMO/(%)	贡献率/(%) Contribution rates/(%)
The porphyrin ring	Mg(1)	0.131802		0.019156	
	C(2)	0.084696		4.455735	
	C(3)	6.133999		4.734363	
	C(4)	4.343896		4.732858	
	C(5)	2.144891		11.28437	
	N(6)	1.197241		7.722938	
	C(7)	6.445728		0.654293	
	C(8)	0.345057		0.261419	
	C(9)	0.471197		0.092748	
	C(10)	8.474274		2.799721	
	N(16)	4.215376		0.02838	
	C(17)	4.149328		4.556799	
	C(18)	2.286261	93.29095	4.671787	84.57562
	C(19)	1.17514		4.254996	
	C(20)	8.39092		5.062141	
	N(23)	1.476886		6.385554	
	C(24)	5.928912		3.06692	
	C(25)	3.837791		0.003539	
	C(26)	1.196183		2.17886	
	C(27)	9.094987		0.058975	
	N(28)	0.047317		0.005715	
	C(29)	6.991566		1.126456	
C(30)	5.812653		11.72103		
C(31)	2.587644		3.622048		
C(32)	6.327202		1.074819		
Keto C=O	C(11)	1.351011	1.569432	0.158047	0.447257
	C(12)	0.159551		0.280754	
	C(13)	0.019316		0.002757	
	O(14)	0.034614		0.003282	
	O(15)	0.003845		0.001562	
C=C	C(40)	0.001095		0.000855	
	C(21)	0.304754	1.22349	0.145556	2.170905
Ester C=O	C(22)	0.918736		2.025349	
	C(33)	0.445546	2.325328	5.045299	11.46546
Keto C=O	O(34)	1.879782		6.420161	
	C(35)	0.491794	1.590781	0.471411	1.340735
	C(36)	0.912194		0.561092	
	O(37)	0.113279		0.271274	
	O(38)	0.057598		0.025069	
	C(39)	0.015916		0.011889	

表5 chl-a活性基团Mulliken电荷分布

Table 5 Mulliken charges distribution of active groups of chl-a

特征基团	原子	基态	激发态	电荷转移量	电荷转移总量
Characteristic group	Atom	Ground state	Excited state	The charges transfer quantity	The charges transfer total quantity
The porphyrin ring	Mg(1)	1.298434	1.298745	0.000311	0.00012
	C(2)	0.167614	0.167086	-0.000528	
	C(3)	-0.207348	-0.207659	-0.000311	
	C(4)	-0.175829	-0.175224	0.000605	
	C(5)	-0.169337	-0.168157	0.00118	
	N(6)	-0.671786	-0.673039	-0.001253	
	C(7)	0.22817	0.228538	0.000368	
	C(8)	-0.178777	-0.178469	0.000308	
	C(9)	-0.366121	-0.365672	0.000449	
	C(10)	0.306589	0.306801	0.000212	
	N(16)	-0.805248	-0.805381	-0.000133	
	C(17)	0.275325	0.275259	-6.6 × 10 ⁻⁵	
	C(18)	-0.215018	-0.214977	4.1 × 10 ⁻⁵	
	C(19)	0.002943	0.003058	0.000115	
	C(20)	0.247391	0.247645	0.000254	
	N(23)	-0.738393	-0.737846	0.000547	
	C(24)	0.23142	0.231072	-0.000348	
	C(25)	-0.181581	-0.181834	-0.000253	
	C(26)	-0.171641	-0.171854	-0.000213	
	C(27)	0.210048	0.20983	-0.000218	
N(28)	-0.78198	-0.781928	5.2 × 10 ⁻⁵		
C(29)	0.171916	0.172	8.4 × 10 ⁻⁵		
C(30)	-0.119154	-0.119599	-0.000445		
C(31)	-0.002747	-0.002906	-0.000159		
C(32)	0.179441	0.178717	-0.000724		
Ester C=O	C(33)	0.28574	0.285415	-0.000325	-0.00062
	O(34)	-0.478415	-0.478471	-5.6 × 10 ⁻⁵	

的电荷分布对应较低的体系总能量,从基态到激发态的跃迁中,各特征基团总的电荷变化量小,说明光合作用过程中分子本身的稳定性。

3 讨论

根据分子轨道理论,前线轨道及其附近的分子轨道对分子活性影响最大,化学反应主要是通过不同分子或原子团的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)间相互作用和电荷迁移实现的^[23]。chl-a分子的HOMO和LUMO均为负值,这就说明chl-a分子的HOMO轨道容易失去电子而LUMO轨道容易得到电子;HOMO-LUMO能隙值较小,因而跃迁几率大,具有较强的反应活性即chl-a较易发生吸光跃迁并在跃迁过程中为光合作用传递能量。这也从理论计算角度说明为什么chl-a是藻类光合作用的主要吸

光色素。

电子跃迁导致电子密度的重新分布,从而影响分子的光谱性质。通过对chl-a分子激发态性质的分析可知,chl-a分子在吸收波长为574.2 nm,激发能为2.16 eV时最易发生电子跃迁,跃迁轨道主要是H-0→L+0跃迁。这与文献^[24]中的662 nm存在一定的偏差,分析原因除理论计算的系统偏差外,计算所用是水溶剂而文献中的实验所用的是丙酮溶剂,两种溶剂的极性差异也是引起偏差的一个重要因素。通过对图3分析可以看出,虽然HOMO和LUMO轨道发生了一定变化,但HOMO→LUMO跃迁后,轨道上的电荷分布仍集中在共轭大π键上。chl-a分子的HOMO和LUMO轨道主要是由卟啉环和酮羰基组成,由此可以推断chl-a分子的活性基团为卟啉环和C(33)位置上的酮羰基。

由表4、表5可知, HOMO→LUMO跃迁后, 酮羰基特征基团前线轨道贡献率变化量最大, 增大了9.15%, 卟啉环对轨道贡献率的变化量增大了8.71%, 而C(36)位置上的酯羰基、C(13)位置上的酯羰基及共轭碳碳双键的贡献率变化加起来还不足1.50%, 由此可以证明chl-a分子的活性基团为C(33)位置上的酮羰基和分子中心的卟啉环, 这一结论与前线轨道分析所得结论一致。由于酮羰基的变化率大于卟啉环的变化率, 所以酮羰基的活性要大于卟啉环的活性。此外通过对chl-a分子中各原子对分子轨道贡献率的分析可以得出, C(5)在HOMO→LUMO跃迁后, 轨道的贡献率发生的变化最大, 为9.14%, 由此可得, C(5)是活性基团卟啉环上的活性点。

通过对chl-a分子电荷分布的分析发现, 卟啉环容易失去电荷, 由基态到激发态的电荷转移量为0.00012, 而酮羰基容易得到电荷, 电荷转移量为-0.00062。其中卟啉环上C(5)的电荷转移量最大, 为0.00118, 验证了C(5)是卟啉环上的活性点的猜测。

参考文献(References)

- 1 Di J, Porter H. The value of harmful algal bloom predictions to the nearshore commercial shellfish fishery in the Gulf of Maine. *Harmful Algae* 2008; 7(6): 772-81.
- 2 Basak G, Alan H. Modelling the growth and movement of cyanobacteria in river systems. *Sci Total Environ* 2006; 368: 898-908.
- 3 曹承进, 郑丙辉, 张佳磊, 黄民生, 陈振楼. 三峡库区支流大宁河冬、春季水华调查研究. *环境科学* 2009; 30(12): 3471-80.
- 4 杨霞, 刘德富, 杨正健. 三峡水库香溪河库湾春季水华暴发藻类种源研究. *生态环境学报* 2009; 18(6): 2051-6.
- 5 金亚旭, 刘宗健, 陈卫祥, 徐铸德. 纳米碳管负载金属镍催化叶绿素加氢反应. *物理化学学报* 2002; 18(5): 459-62.
- 6 Kobayashi M, Ohashi S, Iwamoto K, Shiraiwa Y, Kato Y, Watanabe T. Redox potential of chlorophyllid *in vitro*. *Biochim Biophys Acta* 2007; 1767: 596-602.
- 7 曹治国, 徐杰, 刘静玲, 栾芸, 王雪梅, 李永丽. 淡水湖泊营养状态监测新方法—叶绿素比值模型. *环境科学学报* 2010; 30(2): 275-80.
- 8 邹迪, 肖琳, 杨柳燕, 马喆, 万玉秋. 不同氮磷比对铜绿微囊藻及附生假单胞菌磷代谢的影响. *环境化学* 2005; 24(6): 647-50.
- 9 郭瑾, 杨维东, 刘洁生. 温度、盐度和光照对球形棕囊藻的生长和产毒的影响研究. *环境科学学报* 2005; 27(8): 1341-6.
- 10 陈桥, 韩红娟, 翟水晶, 胡维平. 太湖地区太阳辐射与水温的变化特征及其对叶绿素a的影响. *环境科学学报* 2009; 29(1): 199-206.
- 11 马万栋, 邢前国, 张渊智, 施平, 刘亚龙. 水体红波段反射光谱对叶绿素浓度变化的响应. *光谱学与光谱分析* 2010; 30(2): 313-7.
- 12 林少君, 贺立静, 黄沛生, 韩博平. 浮游植物中叶绿素a提取方法的比较与改进. *生态科学* 2005; 24(1): 9-11.
- 13 黄银生, 杨京霞, 王燕. 轴向配位体和周边氢键对叶绿素结构的影响. *阜阳师范学院学报: 自然科学版* 2010; 27(1): 27-30.
- 14 Wang RL, Parameswaran S, Hastings G. Density functional theory based calculations of the vibrational properties of chlorophyll-a. *Vib Spectrosc* 2007; 44: 357-68.
- 15 崔宏吉, 张宪玺, 刘颖, 郑锋, 张修堂. 氢卟啉和镁卟啉分子溶剂效应的理论研究. *化学学报* 2008; 66(18): 2043-51.
- 16 张小东, 张纯喜, 马淑华, 徐红, 沈玲玲, 李良璧, 等. 光合反应中心原初电子转移机理的理论研究. *化学学报* 2001; 59(4): 456-65.
- 17 朱维良, 蒋华良, 陈凯先, 嵇汝运. 生物大分子体系量子化学计算方法新进展. *化学进展* 1999; 11(4): 367-75.
- 18 陈源, 李朝军. 虚拟细胞. *细胞生物学杂志* 2004; 26(3): 231-4.
- 19 Scott AP, Radom L. Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of hartree-fock, moller-pleeset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. *J Phys Chem* 1996; 100: 16502-13.
- 20 李赛君, 王立波, 吴瑾光, 井上秀成. 叶绿素a锰(III)和叶绿素a锰(II)的合成和光谱. *光谱学与光谱分析* 1997; 17(4): 55-9.
- 21 丁峰, 贾永金, 王瑾玲. PMBP缩吨喹啉甲胺席夫碱的量子化学计算. *天津师范大学学报* 2004; 24(1): 5-9.
- 22 张彩云, 陈玉香. NO与NO⁺电荷密度分布研究. *贵州师范大学学报(自然科学版)* 1994; 12(3): 50-3.
- 23 刘衍贞. 前线轨道理论在化学中的应用. *潍坊学院学报* 2002; 2(2): 42-4.
- 24 卢东昱, 崔新图, 黄镜荣, 赵福利. 叶绿素吸收光谱的观测. *大学物理* 2006; 25(1): 50-3.

Quantum Chemical Calculation of the Activity of Chlorophyll-a Molecule by DFT

Jiang-Wei Cheng^{1,2}, Min Zhan^{1,2}, Yun-Huai Zhang^{1,2*}

(¹Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China; ²Chongqing Key Laboratory of Natural Ecosystem Structure and System Simulation of Three Gorges Reservoir Area, Chongqing 400030, China)

Abstract The bioactivity and absorption wavelength of the characteristic groups of chlorophyll-a molecule was compared according to the spectral characteristic, contribution rates of characteristic groups to the energy of frontier orbitals, excited states, Mulliken atomic charges and other quantization parameters which were calculated using the B3LYP flavor of density functional theory (DFT) with the 6-31G basis set in solvents. The results show that in the five characteristic groups of chlorophyll-a molecule, the activity of the ketone composed of C(33) and O(34) is the strongest, the porphyrin ring take the second place, the ester carbonyl in C(13) and C(36) the conjugated double bond own the weaker activity. After the transition of HOMO to LUMO, the charges transfer total quantity of the porphyrin ring are 0.00012 and the charges transfer total quantity of the ketone are -0.00062.

Key words chlorophyll-a; density functional theory; percent contributions to the energy of frontier orbitals; active groups

Received: September 27, 2010 Accepted: December 8, 2010

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No.20877105), Innovative Talent Training Project, the Third Stage of "211 Project", Chongqing University (No.S-09103) and the Students Innovation Fund of Chongqing University

*Corresponding author. Tel: 86-23-65102531, E-mail: xp2031@163.com